



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 101 01 926 A 1**

(51) Int. Cl.⁷:
C 03 C 15/00
C 04 B 41/91
H 01 L 21/311
H 01 L 31/18
H 01 L 31/0392
H 01 L 23/08

(21) Aktenzeichen: 101 01 926.2
(22) Anmeldetag: 16. 1. 2001
(43) Offenlegungstag: 31. 10. 2001

(66) Innere Priorität:
100 20 817.7 28. 04. 2000
(71) Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:
Klein, Sylke, Dr., 64380 Roßdorf, DE; Heider, Lilia, Dr., 64560 Riedstadt, DE; Zielinski, Claudia, Dr., 64291 Darmstadt, DE; Kübelbeck, Armin, 64625 Bensheim, DE; Stockum, Werner, 64354 Reinheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Ätzpasten für anorganische Oberflächen
(57) Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ätzmedien in Form von druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten zum Ätzen von anorganischen Oberflächen, insbesondere von Gläsern, vorzugsweise auf Sioxid und Siliziumnitrid-basisierenden Glas und anderen auf Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basisierenden Systemen und deren Schichten, sowie deren Verwendung dieser Ätzmedien.

DE 101 01 926 A 1

DE 101 01 926 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ätzmedien in Form von druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonsschem Fließverhalten zum Ätzen von anorganischen, glasartigen oder kristallinen Oberflächen, insbesondere von Gläsern, vorzugsweise auf SiO_2 - oder Siliziumnitrid-basierenden Systemen, sowie die Verwendung dieser Ätzmedien.

[0002] Unter anorganischen Oberflächen werden oxidierte und nitridhaltige Verbindungen des Siliziums verstanden, insbesondere Siliziumoxid und Siliziumnitrid-Oberflächen.

Definition von Glas

[0003] An sich wird unter Glas eine einheitliche Masse z. B. Quarzglas, Fensterglas, Borosilikatglas, als auch dünne Schichten dieser Materialien verstanden, die auf anderen Substraten (z. B. Keramiken, Metallblechen, Siliziumwafer) durch verschiedene, dem Fachmann bekannten Verfahren (CVD, PVD, Spin-on, thermische Oxidation u. a.) erzeugt werden.

[0004] Im folgenden werden unter Gläsern Siliziumoxid und Siliziumnitrid-enthaltende Materialien verstanden, die ohne Auskristallisation der Glaskomponenten im festen amorphen Aggregatzustand vorliegen und in der Mikrostruktur aufgrund fehlender Fernordnung einen hohen Fehlordinationsgrad aufweisen.

[0005] Es werden neben dem reinen SiO_2 -Glas (Quarzglas) alle Gläser erfasst (z. B. dotierte Gläser wie Borosilikat-, Phosphorsilikat-, Borophosphorsilikatgläser, Farb-, Milch-, Kristallgläser, optische Gläser), die SiO_2 und andere Komponenten enthalten, insbesondere Elemente wie z. B. Kalzium, Natrium, Aluminium, Blei, Lithium, Magnesium, Barium, Kalium, Bor, Berrylium, Phosphor, Gallium, Arsen, Antimon, Lanthan, Zink, Thorium, Kupfer, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Vanadium, Titan, Gold, Platin, Palladium, Silber, Cerium, Cäsium, Niob, Tantal, Zirkonium, Neodym, Praseodym, welche in Form von Oxiden, Karbonaten, Nitraten, Phosphaten, Sulfaten und/oder Halogeniden in den Gläsern auftreten oder als Dotierungselemente in den Gläsern fungieren. Dotierte Gläser sind z. B. Borosilikat-, Phosphorsilikat-, Borophosphorsilikatgläser, Farb-, Milch-, Kristallgläser und optische Gläser.

[0006] Das Siliziumnitrid kann ebenfalls mit anderen Elementen, wie Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Phosphor, Arsen, oder Antimon dotiert sein.

Definition von Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Systemen

[0007] Als Siliziumoxid-basierende Systeme werden im folgenden alle kristallinen Systeme definiert, die nicht unter die oben gegebene Definition der amorphen SiO_2 -Gläser fallen und auf Siliziumdioxid basieren, insbesondere die Salze und Ester der Orthokieselsäure und deren Kondensationsprodukte – allgemein vom Fachmann als Silikate bezeichnet – sowie Quarz und Glaskeramiken.

[0008] Weiterhin werden andere auf Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierende Systeme, insbesondere die Salze und Ester der Orthokieselsäure und deren Kondensationsprodukte mit erfasst. Es werden neben dem reinen SiO_2 (Quarz, Tridymit, Cristobalit) alle SiO_2 -basierende Systeme erfasst, die aus SiO_2 bzw. aus "diskreten" und/oder verknüpften $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern aufgebaut sind wie z. B. Insel-, Gruppen-, Ring-, Ketten-, Band-, Schicht-, Gerüstsilikate und andere Komponenten enthalten, insbesondere Elemen-

te/Komponenten wie z. B. Kalzium, Natrium, Aluminium, Lithium, Magnesium, Barium, Kalium, Berrylium, Scandium, Mangan, Eisen, Titan, Zirkonium, Zink, Cerium, Yttrium, Sauerstoff, Hydroxylgruppen, Halogenide.

5 [0009] Als Siliziumnitrid-basierende Systeme werden im folgenden alle kristallinen und teilkristallinen (meist als mikrokristallin bezeichneten) Systeme definiert, die nicht unter die oben gegebene Definition der amorphen Siliziumnitrid-Gläser/-Schichten fallen. Dazu zählen das Si_3N_4 in seinen Modifikationen $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ und alle kristallinen und teilkristallinen SiN_x , Si_xN : H-Schichten. Das kristalline Siliziumnitrid kann mit anderen Elementen wie Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Phosphor, Arsen, Antimon dotiert sein.

15 10 [0010] Durch Anwendung von Ätzmitteln, d. h. von chemisch aggressiven Verbindungen kommt es zur Auflösung des, dem Angriff des Ätzmittels ausgesetzten Materials. Dabei wird nicht nur die erste Schicht der Angriffsfläche, sondern – von der Angriffsfläche aus betrachtet – werden auch tiefer liegende Schichten angegriffen und abgetragen.

25 2. Ätzen von Strukturen auf Glas und anderen auf Silizium-oxid basierenden Systemen

[0011] Nach dem heutigen Stand der Technik können beliebige Strukturen selektiv in Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierende Gläser und andere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierende Systeme bzw. deren Oberflächen und deren Schichten variabler Dicke direkt durch lasergestützte Ätzverfahren oder nach erfolgter Maskierung nasschemisch [1, 2] bzw. durch Trockenätzverfahren geätzt werden. [3]

30 35 [0012] Bei den lasergestützten Ätzverfahren rastert der Laserstrahl das gesamte Ätzmuster Punkt für Punkt auf dem Glas ab, was neben einem hohen Präzisionsgrad auch einen beträchtlichen Justier- und Zeitaufwand erfordert.

[0013] Die nasschemischen und Trockenätzverfahren beinhalten materialintensive, zeit- und kostenaufwendige Prozessschritte:

[0014] A. Maskierung der nicht zu ätzenden Bereiche, z. B. durch:

45 – Fotolithografie (Herstellung eines Negativs der Ätzstruktur, Abdeckung der Glasoberfläche mit einem Fotolack, Belichtung der lackierten Glasoberfläche, Entwicklung)

50 50 [0015] B. Ätzen der Strukturen durch:

– Tauchverfahren (z. B. Nassätzen in Nasschemiebänken): Eintauchen der Substrate in das Ätzbad, Ätzvorgang, mehrfaches Spülen in H_2O -Kaskadenspülbecken, Trocknen

– Spin-on oder Sprühverfahren: Die Ätzlösung wird auf ein drehendes Substrat aufgebracht, Ätzvorgang ohne/mit Energieeintrag (z. B. Fotoätzen, Spülen, Trocknen)

– Trockenätzverfahren wie z. B. Plasmaätzen in teuren Vakuumanlagen oder Ätzen mit reaktiven Gasen in Durchflussreaktoren

[1] D. J. Monk, D. S. Soane, R. T. Howe, Thin Solid Films 232 (1993), 1

[2] J. Bühler, F.-P. Steiner, H. Baltes, J. Micromech. Microeng. 7 (1997), R1

[3] M. Köhler "Ätzverfahren für die Mikrotechnik", Wiley

VCH 19983. Ganzflächiges Ätzen von Glas und anderen auf SiO₂-basierenden Systemen

3. Ganzflächiges Ätzen von Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Gläsern und anderen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Systemen

[0016] Um Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierende Gläser und andere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierte Systeme und deren Schichten variabler Dicke ganzflächig bis in eine bestimmte Tiefe zu ätzen, werden vorwiegend Nassätzverfahren genutzt. Die Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Gläser und andere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierende Systeme und deren Schichten variabler Dicke werden in Ätzbäder, die meist die giftige und stark ätzende Flussäure bzw. heiße Phosphorsäure als Ätzkomponente enthalten, getaut.

[0017] Die Nachteile der beschriebenen Ätzverfahren liegen in den zeit-, material-, kostenintensiven und in teilweise technologisch und sicherheitstechnisch aufwendigen und diskontinuierlich durchgeführten Prozessschritten begründet.

[0018] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein in einem mit hohen Durchsätzen erfolgenden, technologisch einfachen Ätzverfahren für anorganische Oberflächen, insbesondere für Glas und anderer auf Siliziumoxid- oder Siliziumnitrid-basierenden Systeme, und deren Schichten mit variabler Dicke einsetzbares Ätzmedium zur Verfügung zu stellen, wodurch dieses einfache Ätzverfahren sich im Vergleich zu den üblichen Nass- und Trockenätzverfahren in der flüssigen bzw. Gasphase wesentlich kostengünstiger gestaltet.

[0019] Gegenstand der Erfindung sind somit druckfähige, homogene, partikelfreie Ätzpasten, die ein nichtnewtonisches Fließverhalten aufweisen und deren Verwendung zum Ätzen von anorganischen Oberflächen, insbesondere von Oberflächen von auf Siliziumoxid und Siliziumnitrid basierenden Gläsern und anderer auf Siliziumoxid- und Siliziumnitrid basierenden Systemen und ihrer Schichten variabler Dicke.

[0020] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser homogenen, partikelfreien Ätzpasten, die ein Nichtnewtonsches Fließverhalten aufweisen, in – im Vergleich zu den üblichen Nass- und Trockenätzverfahren in der flüssigen bzw. Gasphase – kostengünstigeren, für hohe Durchsätze geeignete, kontinuierlich durchführbare, sowie technologisch einfachen Druck-/Ätzverfahren für Glas und für andere auf Siliziumdioxid und Siliziumnitrid basierender Systemen.

[0021] Die Herstellung, Formgebung und Nachbehandlung wie z. B. Schleifen, Polieren, Läppen, Wärmebehandlung der SiO₂-basierenden Systeme sind – wie bei den Gläsern – für die erfindungsgemäß beschriebene Verwendung von druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit Nichtnewtonschem Fließverhalten unerheblich.

[0022] Die Erfindung bezieht sich sowohl auf das Ätzen von SiO₂- oder Siliziumnitrid-haltigen Gläsern als einheitliche massive nichtporöse und poröse Festkörper (z. B. Glas-körner, -pulver, Flach-, Hohl-, Spiegel-, Sinterglas), gewonnen z. B. aus Glasschmelzen als auch auf das Ätzen von nichtporösen und porösen Glasschichten variabler Dicke, die auf anderen Substraten (z. B. Keramiken, Metallblechen, Siliziumwafer) durch verschiedene, dem Fachmann bekannte Verfahren (z. B. CVD, PVD, Spin-on/off von Si-haltigen Precursoren, thermische Oxidation ...) erzeugt wurden.

[0023] Sie werden in einem einzigen Verfahrensschritt auf die zu ätzende Substratoberfläche aufgebracht. Die zu ät-

zende Oberfläche kann dabei eine eine Fläche- oder Teilfläche an einem homogenen massiven porösen und nichtporösen Körper aus Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierendem Glas und anderen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Systemen sein (z. B. die Oberfläche einer Siliziumoxid-Glasscheibe) und/oder eine Fläche oder Teilfläche an einer porösen und nichtporösen Schicht aus Glas und anderen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Systemen auf einem Trägermaterial sein.

[0024] Ein für die Übertragung der Ätzpaste auf die zu ätzende Substratoberfläche geeignetes Verfahren mit hohem Automatisierungsgrad und Durchsatz nutzt die Drucktechnik. Insbesondere die Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet-Druckverfahren sind dem Fachmann bekannte Druckverfahren. Ein manuelles Auftragen ist ebenfalls möglich.

[0025] In Abhängigkeit von der Sieb-, Schablonen-, Kli-schee-, Stempelgestaltung bzw. Patronenansteuerung ist es möglich, die erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit Nichtnewton-schem Fließverhalten ganzflächig bzw. gemäß der Ätzstruk-turvorlage selektiv nur an den Stellen aufzutragen, an denen eine Ätzung erwünscht ist. Sämtliche Maskierungs- und Lithografieschritte wie unter A) beschrieben entfallen. Der Ätzvorgang kann mit und/oder ohne Energieeintrag, z. B. in Form von Wärmestrahlung (mit IR-Lampe, ca. 300°C) statt-finden. Nach erfolgter Ätzung werden die druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten von der geätzten Fläche mit einem geeigne-ten Lösungsmittel abgespült und/oder ausgebrannt.

[0026] Durch Variation folgender Größen lassen sich die Ätztiefe in Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Gläsern bzw. anderer Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierten Systemen und deren Schichten variabler Dicke, und beim selektiven Strukturätzen zusätzlich die Kantenschärfe der Ätzstrukturen einstellen:

- Konzentration und Zusammensetzung der Ätzkomponenten
- Konzentration und Zusammensetzung der eingesetzten Lösungsmittel
- Konzentration und Zusammensetzung der Verdikkersysteme
- Konzentration und Zusammensetzung der gegebenenfalls zugesetzten Säuren
- Konzentration und Zusammensetzung der gegebenenfalls zugesetzten Additive wie Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, Haftvermittler
- Viskosität der erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit Nichtnewtonschem Fließverhalten
- Ätzdauer mit und/oder ohne Energieeintrag in die mit der jeweiligen Ätzpaste bedruckten anorganischen und deren Schichten und
- Energieeintrag in das mit der Ätzpaste bedruckte Sy-stem.

[0027] Die Ätzdauer kann je nach Anwendungszweck, ge-wünschter Ätztiefe und/oder Kantenschärfe der Ätzstruktu-ren zwischen einigen Sekunden und mehreren Minuten be-tragen. Im allgemeinen wird eine Ätzdauer zwischen 1–15 min eingestellt.

[0028] Die erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewton-schem Fließverhalten sind – im Vergleich mit flüssigen, ge-lösten bzw. gasförmigen Ätzmitteln wie anorganische Mine-ralsäuren der Gruppe Flusssäure, Fluoride, HF-Gas und SF₆

– vorteilhafterweise wesentlich einfacher, sicherer und ätzmittelparender zu handhaben.

[0029] Die erfindungsgemäßen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten setzen sich zusammen aus:

- a. einer ätzenden Komponente für Glas- und für andere auf SiO₂-basierenden Systeme und deren Schichten
- b. Lösungsmittel
- c. Verdickungsmittel
- d. gegebenenfalls organischer(n) und/oder anorganischer(n) Säure(n)
- e. gegebenenfalls Additive wie Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, Haftvermittler

[0030] Die Ätzwirkung der erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten auf Oberflächen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierender Gläser und andere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierende Systeme beruht auf dem Einsatz von Lösungen Fluorid-haltiger Komponenten mit oder ohne Säurezusatz, insbesondere Lösungen von Fluoriden, Bisfluoriden, Tetrafluoroboraten wie z. B. Ammonium-, Alkali-, Antimonfluoride, Ammonium-, Alkali-, Kalziumbifluoride, alkylierte Ammonium-, Kaliumtetrafluoroborate sowie deren Mischungen. Diese Ätzkomponenten sind in den Ätzpasten bereits bei Temperaturen im Bereich von 15–50°C, insbesondere bei Raumtemperatur, wirksam und/oder werden durch Energieeintrag beispielsweise durch Wärmestrahlung durch IR-Lampe (bis ca. 300°C), UV- oder Laser-Strahlung aktiviert.

[0031] Der Anteil der eingesetzten Ätzkomponenten liegt in einem Konzentrationsbereich von 2–20 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5–15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste.

[0032] Das Lösungsmittel kann den Hauptbestandteil der Ätzpaste bilden. Der Anteil kann im Bereich von 10–90 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 15–85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste liegen.

[0033] Geeignete Lösungsmittel können anorganische und/oder organische Lösungsmittel oder Mischungen derselben sein. Geeignete Lösungsmittel, welche rein oder in entsprechenden Gemischen einsetzbar sind, können je nach Verwendungszweck sein:

- Wasser
- einfache oder mehrwertige Alkohole, wie z. B. Diethenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Glycerin, 1,5-Pentandiol, 2-Ethyl-1-hexanol oder deren Gemische
- Ketone wie z. B. Acetophenon, Methyl-2-hexanon, 2-Octanon, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon oder 1-Methyl-2-pyrrolidon
- Ether wie Ethylenglycolmonobutylether, Triethyleneglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether oder Dipropylenglykolmonomethylether
- Carbonsäureester wie [2,2-Butoxy-(Ethoxy)]-Ethylacetat
- Ester der Kohlensäure wie Propylencarbonat
- anorganische Mineralsäuren wie Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure oder organische Säuren, die eine Alkylrest-Kettenlänge von n = 1–10 aufweisen, oder deren Gemische. Der Alkylrest kann sowohl geradkettig als auch verzweigt sein. Insbesondere sind organische Carbon-, Hydroxycarbon- und Dicarbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Oxalsäure o.a. geeignet.

[0034] Diese Lösungsmittel oder deren Gemische sind u. a. auch geeignet, nach erfolgter Ätzung das Ätzmedium wieder zu entfernen und gegebenenfalls die geätzte Oberfläche zu reinigen.

[0035] Die Viskosität der erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten wird durch netzwerkbildende, in der flüssigen Phase quellende Verdickungsmittel erzielt und lässt sich je nach gewünschtem Einsatzgebiet variieren. Die erfindungsgemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten umfassen alle Ätzpasten, die keine Konstanz der Viskosität von der Scherrate aufweisen, insbesondere Ätzpasten mit verdünnender Wirkung. Das durch Verdickungsmittel erzeugte Netzwerk bricht unter Scherbelastung zusammen. Die Wiederherstellung des Netzwerkes kann ohne Zeitverzögerung (strukturviskose Ätzpasten mit plastischem bzw. pseudoplastischem Fließverhalten) bzw. mit Zeitverzögerung (Ätzpasten mit thixotropem Fließverhalten) erfolgen.

[0036] Die druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten sind mit Verdickungsmittelzusatz völlig homogen. Es kommen keine partikulären Verdicker wie z. B. partikuläre Silikon- oder Acrylharze zum Einsatz.

[0037] Mögliche Verdickungsmittel sind Polymere, basierend auf folgenden Monomereinheiten:

– Glukoseeinheiten

– β-glucosidisch verknüpft, d. h. Cellulose und/oder Cellulosederivate wie Celluloseether, insbesondere Ethyl- (z. B. Aqualon® EC), Hydroxylpropyl- (z. B. Klucel®), Hydroxylethylcellulose (z. B. Natrosol®), und Salze des Glykolsäureethers der Cellulose, insbesondere Natrium-Carboxymethylhydroxyl-ethylcellulose (z. B. Na-CMHEC)

– α-glucosidisch verknüpft, d. h. Stärke und/oder Stärkederivate wie oxidierte Stärke, insbesondere Natriumcarboxymethylstärke (vivastar® P0100 bzw. vivastar® P5000) und Stärkeether, insbesondere Anionisches Heteropolysaccharide (Deuteron® VT819 bzw. Deuteron® XG)

– funktionalisierte Methacrylateinheiten, insbesondere Kationisches Methacrylat/Methacrylamid wie Borchigel® A PK

– funktionalisierte Vinylseinheiten, d. h.

– Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Hydrolysegrad, insbesondere Mowiol® 47-88 (teilhydrolysiert, d. h. Vinylacetat- und Vinylalkoholeinheiten) bzw. Mowiol® 56-98 (vollhydrolysiert)

– Polyvinylpyrrolidone (PVP), insbesondere PVP K-90 bzw. PVP K-120

[0038] Die Verdicker können einzeln und/oder in Kombinationen mit anderen Verdickern eingesetzt werden.

[0039] Der Anteil der Verdickungsmittel, der zur gezielten Einstellung des Viskositätsbereiches und grundsätzlich zur Bildung einer druckfähigen Paste erforderlich ist, liegt im Bereich von 0,5–25 Gew.-%, bevorzugt 3–20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste.

[0040] Wie bereits beschrieben, sind auch die erfindungsgemäßen Ätzpasten mit Verdickungsmittelzusatz völlig homogen. Sie enthalten keine partikulären Verdicker wie z. B. partikuläre Silikon- oder Acrylharze.

[0041] Organische und anorganische Säuren, deren pK_S-Wert zwischen 0–5 liegen, können den erfindungsgemäß be-

schriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten hinzugefügt sein. Anorganische Mineralsäuren wie z. B. Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure als auch organische Säuren, die eine Alkylrest-Kettenlänge von $n = 1-10$ aufweisen, verbessern die Ätzwirkung der druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit Nichtnewtonschem Fließverhalten. Der Alkylrest der organischen Säuren kann sowohl geradkettig als auch verzweigt sein, insbesondere sind organische Carbon-, Hydroxycarbon- und Dicarbon-säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Oxalsäure oder andere geeignet. Der Anteil der Säure/n kann im Bereich von 0-80 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste liegen.

[0042] Additive mit für den gewünschten Zweck vorteilhaften Eigenschaften sind Entschäumer, wie z. B. das unter dem Handelsnamen erhältliche TEGO® Foamex N, Thixotropiermittel, wie BYK® 410, Borchigel® Thixo2, Verlaufsmittel, wie TEGO® Glide ZG 400, Entlüfter, wie TEGO® Airex 985 und Haftvermittler, wie Bayonet® FT 929.

[0043] Diese können die Druckfähigkeit der Ätzpaste positiv beeinflussen. Der Anteil der Additive liegt im Bereich von 0-5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste.

[0044] Anwendungsbereiche für die erfundengemäßen Ätzpasten finden sich in der

- Solarzellenindustrie (Photovoltaik-Bauelemente wie Solarzellen, Photodioden)
- Halbleiterindustrie
- Glasindustrie
- Hochleistungselektronik

[0045] Die erfundengemäßen neuen, druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit Nichtnewtonschem Fließverhalten können insbesondere überall dort eingesetzt werden, wo eine ganzflächige und/oder strukturierte Atzung von Oberflächen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierender Gläsern und anderer auf Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Systemen sowie deren Schichten gewünscht wird.

[0046] So können ganze Flächen aber auch selektiv einzelne Strukturen in einheitliche massive nichtporöse und poröse Gläser und andere einheitliche massive nichtporöse und poröse Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierende Systeme bis in die gewünschte Tiefe geätzt werden, d. h. der Ätzvorgang kann alle Bereiche zwischen dem mikrostrukturellen Aufrauhen (noch durchsichtige Gläser mit Lichtstreu-effekt) über frosting-/Mattierungseffekte bis zum Ätzen tiefer Ätzstrukturen (z. B. Markierungen, Ornamente/Muster) umfassen. Anwendungsbereiche sind z. B.:

- die Herstellung von Sichtfenstern für Armaturen, Messgeräte aller Art
- die Herstellung von Glasträger für Außenanwendungen (z. B. für Solarzellen und Wärmekollektoren)
- angeätzte Glasflächen im medizinischen und Sanitärbereich, sowie für dekorative Zwecke, einschließlich künstlerischer und architektonischer Anwendungen
- angeätzte Glasbehältnisse für Kosmetikartikel, Lebensmittel, Getränke
- gezieltes Anätzen von Gläsern und anderer Silizium-oxid-basierender Systeme für Markierungs-, Kennzeichnungszwecke, z. B. für Markierung/Kennzeichnung von Behälter-, Flachglas
- gezieltes Anätzen von Gläsern und anderer Silizium-

oxid-basierender Systeme für mineralogische, geologische und mikrostrukturelle Untersuchungen

[0047] Insbesondere die Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet-Druckverfahren sind geeignete Techniken, die Ätzpasten wie gewünscht aufzutragen. Generell ist neben den genannten Druckverfahren auch ein manuelles Auftragen möglich.

[0048] Neben der industriellen Anwendung sind die Ätzpasten auch für den Heimwerker- und Hobbybedarf geeignet.

[0049] Die erfundengemäß beschriebenen druckfähigen, homogenen, partikelfreien Ätzpasten mit Nichtnewtonschem Fließverhalten können überall dort eingesetzt werden, wo Schichten von Gläsern und anderen Siliziumoxid-basierenden sowie von Siliziumnitrid-basierenden Systemen variabler Dicke ganzflächig und/oder strukturiert geätzt werden sollen. Anwendungsbereiche sind z. B.:

[0050] - sämtliche Ätzschritte an Schichten von Silizium-oxid- und Siliziumnitrid-basierenden Gläsern und anderen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Systemen, die zur Herstellung von Photovoltaik-Bau-elementen wie Solarzellen, Photodioden und dgl. führen, insbesondere sind dies

- a) das Entfernen von Siliziumoxid-/dotiertem Siliziumoxid- (z. B. Phosphorglas nach der n-Dotierung der Solarzelle) und Siliziumnitridschichten
- b) das selektives Öffnen von Passivierungsschichten aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid zur Erzeugung doppelstufiger selektiver Emitter (nach Öffnen nochmalige Dotierung zur Erzeugung von n^{++} -Schichten) und/oder lokaler p^{+} -Back-Surface-Fields (BSF)
- c) Kantenätzung von Siliziumoxid- und/oder Siliziumnitrid-beschichteten Solarzellenscheiben

- sämtliche Ätzschritte an Schichten von Silizium-oxid- und Siliziumnitrid-basierenden Gläsern und anderen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Systemen, die zur Herstellung von Halbleiterbauelementen und Schaltkreisen führen und das Öffnen von Passivierungsschichten aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid erfordern

- sämtliche Ätzschritte an Schichten von Silizium-oxid- und Siliziumnitrid-basierenden Gläsern und anderen Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierenden Systemen, die zur Herstellung von Bauelementen in der Hochleistungselektronik führen

[0051] Insbesondere die Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet-Druckverfahren sind geeignete Techniken, die Ätzpasten wie gewünscht aufzutragen. Generell ist neben den genannten Druckverfahren auch ein manuelles Auftragen möglich.

[0052] Neben der industriellen Anwendung sind die Ätzpasten auch für den Heimwerker- und Hobbybedarf geeignet.

Beispiele

[0053] Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung werden im folgenden Beispiele gegeben, die im Rahmen des Schutzbereiches der vorliegenden Erfindung liegen, jedoch nicht geeignet sind, die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiel 1

21 g Ethylen glycolmonobutylether
39 g 35%ige NH₄HF₂-Lösung
30 g Ameisensäure (98–100%ig)
10 g PVP K-120

[0053] Ethylen glycolmonobutylether und Ameisensäure werden in einem PE-Becher vorgelegt. Im Anschluß daran wird eine wässrige 35%ige NH₄HF₂-Lösung hinzugegeben. Dann erfolgt die sukzessive Zugabe von PVP K-120 unter Rühren (mindestens 400 U/min). Während der Zugabe und noch ca. 30 min danach muss intensiv weiter gerührt werden. Die Abfüllung in Behälter erfolgt nach einer kurzen Standzeit. Diese Standzeit ist erforderlich, damit sich die in der Ätzpaste gebildeten Bläschen auflösen können.

[0054] Diese Mischung ergibt eine Ätzpaste, mit der gezielt Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierende Gläser und andere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierende Systeme und deren Schichten ganzflächig bzw. in Strukturen mit und/oder ohne Energieeintrag bis zu einer gewünschten Tiefe geätzt werden kann.

[0055] Die fotospektrometrisch ermittelte Ätzrate auf einer thermisch erzeugten Siliziumoxid-Schicht beträgt bei ganzflächiger Ätzung 120 nm/min. Die fotospektrometrisch ermittelte Ätzrate auf einer mittels CVD erzeugten Siliziumnitrid-Schicht (Brechungsindex von $n = 1,98$) beträgt bei ganzflächiger Ätzung 70 nm/min.

[0056] Die erhaltene Ätzpaste ist lagerstabil, leicht zu handhaben und druckfähig. Sie kann z. B. mit Wasser vom bedruckten Material bzw. vom Pastenträger (Sieb, Rakel, Schablone, Stempel, Klischee, Patrone usw.) entfernt oder im Ofen ausgebrannt werden.

Beispiel 2

22 g Triethylenglycolmonomethylether
43 g 35%ige NH₄HF₂-Lösung
20 g deionisiertes Wasser
12 g PVP K-120

[0057] Triethylenglycolmonomethylether wird vorgelegt und wie in Beispiel 1 mit allen flüssigen Komponenten unter Rühren versetzt. Zum Schluss wird das Verdickungsmittel PVP K-120 unter Rühren (mindestens 400 U/min) sukzessiv eingetragen. Während der Zugabe und noch ca. 30 min danach muss intensiv weiter gerührt werden. Die Abfüllung in Behälter erfolgt nach einer kurzen Standzeit. Diese Standzeit ist erforderlich, damit sich die in der Ätzpaste gebildeten Bläschen auflösen können.

[0058] Diese Mischung ergibt eine Ätzpaste, mit der gezielt Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierende Gläser und andere SiO₂- und Siliziumnitrid-basierende Systeme und deren Schichten ganzflächig bzw. in Strukturen mit und/oder ohne Energieeintrag bis zu einer gewünschten Tiefe geätzt werden kann.

[0059] Die fotospektrometrisch ermittelte Ätzrate auf einer thermisch erzeugten Siliziumoxid-Schicht beträgt bei ganzflächiger Ätzung 106 nm/min.

[0060] Die erhaltene Ätzpaste ist lagerstabil, leicht zu handhaben und druckfähig. Sie kann z. B. mit Wasser vom bedruckten Material bzw. vom Pastenträger (Sieb, Rakel, Schablone, Stempel, Klischee, Patrone usw.) entfernt oder im Ofen ausgebrannt werden.

Beispiel 3

12 g festes NH₄HF₂

142 g Milchsäure
10 g Ethylcellulose
36 g Ethylen glycolmonobutylether

5 [0061] Die Ethylcellulose wird im vorgelegten Ethylen glycolmonobutylether bei 40°C im Wasserbad sukzessiv eingerührt. Das feste NH₄HF₂ wird ebenfalls unter Rühren in der Milchsäure gelöst und anschließend zu der Ethylcellulose-Stammpaste zugegeben. Beides zusammen wird noch 10 2 h bei 600 U/min gerührt.

[0062] Diese Mischung ergibt eine Ätzpaste, mit der gezielt Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierende Gläser und andere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierende Systeme und deren Schichten ganzflächig bzw. in Strukturen mit und/oder ohne Energieeintrag bis zu einer gewünschten Tiefe geätzt werden kann.

[0063] Die fotospektrometrisch ermittelte Ätzrate auf einer thermisch erzeugten Siliziumoxid-Schicht beträgt bei ganzflächiger Ätzung 23 nm/min.

15 [0064] Die erhaltene Ätzpaste ist lagerstabil, leicht zu handhaben und druckfähig. Sie kann z. B. mit Aceton oder Butylacetat vom bedruckten Material bzw. vom Pastenträger (Sieb, Rakel, Schablone, Stempel, Klischee, Patrone usw.) entfernt oder im Ofen ausgebrannt werden.

Beispiel 4

15 g Ethylen glycolmonobutylether
15 g Triethylenglycolmonomethylether
20 g Propylencarbonat
72 g Ameisensäure
46 g 35%ige NH₄HF₂-Lösung
24 g PVP K-90

25 [0065] Das Lösungsmittelgemisch und die Ameisensäure werden in einem PE-Becher vorgelegt. Im Anschluß daran wird eine wässrige 35%ige NH₄HF₂-Lösung hinzugegeben. Dann erfolgt die sukzessive Zugabe von PVP K-120 unter Rühren (mindestens 400 U/min). Während der Zugabe und noch ca. 30 min danach muss intensiv weiter gerührt werden. Die Abfüllung in Behälter erfolgt nach einer kurzen Standzeit. Diese Standzeit ist erforderlich, damit sich die in der Ätzpaste gebildeten Bläschen auflösen können.

[0066] Diese Mischung ergibt eine Ätzpaste, mit der gezielt Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierende Gläser und andere Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-basierende Systeme und deren Schichten ganzflächig bzw. in Strukturen mit und/oder ohne Energieeintrag bis zu einer gewünschten Tiefe geätzt werden kann.

45 [0067] Die fotospektrometrisch ermittelte Ätzrate auf einer thermisch erzeugten Siliziumoxid-Schicht beträgt bei selektiver Ätzung von ca. 80 \square m breiten Strukturen 67 nm/min. Die fotospektrometrisch ermittelte Ätzrate auf einer mittels CVD erzeugten Siliziumnitrid-Schicht beträgt bei selektiver Ätzung von ca. 100 \square m breiten Strukturen und einer Ätztemperatur von 40°C 35 nm/min.

[0068] Die erhaltene Ätzpaste ist lagerstabil, leicht zu handhaben und druckfähig. Sie kann z. B. mit Wasser vom bedruckten Material bzw. vom Pastenträger (Sieb, Rakel, Schablone, Stempel, Klischee, Patrone usw.) entfernt oder im Ofen ausgebrannt werden.

Patentansprüche

65 1. Druckfähiges, homogenes, partikelfreies Ätzmedium mit Nichtnewtonschem Fließverhalten zum Ätzen von anorganischen, glasartigen oder kristallinen Oberflächen.

2. Druckfähiges Ätzmedium gemäß Anspruch 1 für Oberflächen von Gläsern, ausgewählt aus der Gruppe der Gläser basierend auf Siliziumoxid und der Gläser basierend auf Siliziumnitrid.
3. Druckfähiges Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1 und 2, für Oberflächen von Gläsern, welche Elemente ausgewählt aus der Gruppe Kalzium, Natrium, Aluminium, Blei, Lithium, Magnesium, Barium, Kalium, Bor, Berrylium, Phosphor, Gallium, Arsen, Antimon, Lanthan, Scandium, Zink, Thorium, Kupfer, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Vanadium, Titan, Gold, Platin, Palladium, Silber, Cerium, Cäsium, Niob, Tantal, Zirkonium, Yttrium, Neodym und Praseodym enthält.
4. Druckfähiges Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Ätzpaste mit nichtnewtonsschem Fließverhalten ist.
5. Druckfähiges Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es eine homogene partikelfreie Ätzpaste ist, welche
- a) mindestens eine ätzende Komponente für anorganische Oberflächen,
 - b) Lösungsmittel,
 - c) Verdickungsmittel und
 - d) gegebenenfalls organische und/oder anorganische Säure sowie gegebenenfalls
 - e) Additive wie Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, Haftvermittler
- enthält, bereits bei Temperaturen von 15 bis 50°C wirksam ist und/oder gegebenenfalls durch Energieeintrag aktiviert wird.
6. Ätzmedium gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als ätzende Komponente mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Fluoride, Bifluoride und der Tetra-fluoroborate und gegebenenfalls mindestens eine anorganische und/oder organische Säure enthält, wobei die ätzende(n) Komponente(n) in einer Konzentration von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge vorliegt.
7. Ätzmedium gemäß der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als ätzende Komponente mindestens eine Fluorverbindung ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Alkali-, Antimonfluoride, Ammonium-, Alkali-, Kalziumbifluoride, der alkylierten Ammonium- und der Kaliumtetrafluoroborate und gegebenenfalls mindestens eine anorganische Mineralsäure ausgewählt aus der Gruppe Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und/oder gegebenenfalls
- mindestens eine organische Säure, welche einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1-10 C-Atomen aufweisen kann, ausgewählt aus der Gruppe der Alkylcarbonsäuren, der Hydroxycarbonsäuren und der Dicarbonsäuren
- enthält.
8. Ätzmedium gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es eine organische Säure ausgewählt aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und Oxalsäure enthält.
9. Ätzmedium gemäß der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der organischen und/oder anorganischen Säuren in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 80 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Mediums liegt, wobei die hinzugefügten Säuren jeweils einen pK_s -Wert zwischen 0 bis 5 besitzen.
10. Ätzmedium gemäß Anspruch 5, dadurch gekenn-

zeichnet, daß es als Lösungsmittel Wasser, ein- oder mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2-Ethyl-1-hexanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol, sowie deren Ether wie Ethylenglycolmonobutylether, Triethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether und Dipropylenglykolmonomethylether und Ester wie [2,2-Butoxy-(Ethoxy)]-Ethylacetat, Ester der Kohlensäure wie Propylenkarbonat, Ketone, wie Acetophenon, Methyl-2-hekanon, 2-Octanon, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pantanone und 1-Methyl-2-pyrrolidon, als solche oder im Gemisch in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mediums verwendet werden.

11. Ätzmedium gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Ätzmediums als Verdickungsmittel Cellulose/Cellulosederivate, Stärke/Stärkederivate und/oder Polymere auf der Basis von Acrylat oder funktionalisierten Vinyleinheiten enthält.

12. Ätzmedium gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge Additive, ausgewählt aus der Gruppe Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, und Haftvermittler, enthält.

13. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1-12 in einem Ätzenverfahren, indem es auf die zu ätzende Oberfläche aufgebracht wird und nach einer Einwirkzeit von 1-15 min wieder entfernt wird.

14. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 in der Photovoltaik, Halbleitertechnik, Hochleistungselektronik, Mineralogie oder Glasindustrie, sowie zur Herstellung von Photodioden, von Sichtfenstern für Amaturen oder Messgeräten, von Glasträgern für Außenanwendungen, zur Herstellung von geätzten Glasflächen im medizinischen, dekorativen und Sanitärbereich, zur Herstellung von geätzten Glasbehältnissen für Kosmetikartikeln, Lebensmitteln und Getränken, zur Herstellung von Markierungen oder Kennzeichnungen auf Behältern und in der Flachglasherstellung.

15. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 in Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet- und manuellen Druckverfahren.

16. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Glasträgern für Solarzellen oder für Wärmekollektoren.

17. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 zum Ätzen

von SiO_2 - oder Siliziumnitrid-haltigen Gläsern als einheitliche massive nichtporöse und poröse Festkörper oder

von entsprechenden nichtporösen und porösen Glasschichten variabler Dicke, die auf anderen Substraten erzeugt worden sind.

18. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1-12 zum Ätzen von einheitlichen, massiven, nichtporösen oder porösen Gläsern, basierend auf Siliziumoxid- oder -nitrid-Systemen sowie von Schichten variabler Dicke solcher Systeme.

19. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 zum Entfernen von Siliziumoxid-/dottierten Siliziumoxid- und Siliziumnitritschichten, zum selektiven Öffnen von Passivierungsschichten aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid zur Erzeugung doppelstufiger selektiver Emittoren und/oder lokaler p^+ -Back-Sur-

face-Fields und zum Kantenätzen von Siliziumoxid- und Siliziumnitrid-beschichteten Solarzellen.

20. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 zur Öffnung von Passivierungsschichten aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid im Herstellungsprozess von Halbleiterbauelementen und deren Schaltkreisen. 5

21. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 zur Öffnung von Passivierungsschichten aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid im Herstellungsprozess von Bauelementen für die Hochleistungselektronik. 10

22. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 12 für mineralogische, geologische und mikrostrukturelle Untersuchungen. 15

23. Verfahren zum Ätzen von anorganischen, glasartigen, kristallinen Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1-12 auf ganzflächig oder gemäß der Ätzstrukturvorlage gezielt nur an den Stellen aufgetragen wird, an denen eine Ätzung erwünscht ist und nach erfolgter Ätzung mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgespült wird. 20

24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Ätzmedium nach erfolgter Ätzung mit Wasser abgespült wird. 25

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65